

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(Laid-open publication no.)

(11)Publication number : 04-028462

(43)Date of publication of application : 31.01.1992

(51)Int.Cl.

B22D 11/10

B22D 41/54

C04B 35/48

C04B 35/52

(21)Application number : 02-134761

(71)Applicant : HARIMA CERAMIC CO LTD
NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 24.05.1990

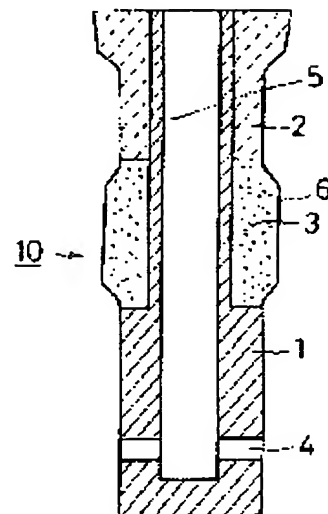
(72)Inventor : MARUKI YASUO
MIZUTA HIROAKI
YOKOYAMA YOICHI
NISHIKAWA MASAMI

(54) IMMERSION NOZZLE FOR CONTINUOUS CASTING AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a stable operating state by forming the part of a nozzle brought into contact with molten steel with refractories based on ZrO_2 , CaO and C and having a specified active SiO_2 content or below.

CONSTITUTION: The amt. of active SiO_2 taking part in a reaction in ZrO_2 . CaO material and the amt. of SiO_2 including active SiO_2 in the compsn. of brick are controlled so as to prevent the sticking of alumina during operation for a long time. The former active SiO_2 is SiO_2 taking part in a reaction with $CaZrO_2$ in electromelted ZrO_2 . CaO material and is composed of SiO_2 contained in electromelted ZrO_2 . CaO material and SiO_2 added at the time of production. The part 1 of an immersion nozzle 10 brought into contact with molten steel is formed with ZrO_2 - CaO - C refractories having $\cdot 0.3wt.\%$ active SiO_2 content. The resulting nozzle maintains function to prevent the sticking of alumina for a long time and a stable operating state can be obtd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-34978

(24) (44)公告日 平成7年(1995)4月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 D 11/10	3 3 0 S	7362-4E		
41/54				
C 0 4 B 35/48			C 0 4 B 35/ 48	A
			35/ 52	B
			請求項の数2(全 9 頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号	特願平2-134761	(71)出願人	999999999 ハリマセラミック株式会社 兵庫県高砂市荒井町新浜1丁目3番1号
(22)出願日	平成2年(1990)5月24日	(71)出願人	999999999 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(65)公開番号	特開平4-28462	(72)発明者	丸木 保雄 千葉県君津市君津1 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内
(43)公開日	平成4年(1992)1月31日	(72)発明者	水田 弘明 千葉県君津市君津1 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内
		(74)代理人	弁理士 杉浦 俊貴
		審査官	岡田 和加子
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 連続鋳造用浸漬ノズルおよびその製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少くとも溶鋼に接する部分の耐火物を、ZrO₂、C、O、Cを主成分とするZrO₂-C、O-C質耐火物とし、この耐火物組成中の活性Si、O₂含有量を0.3wt %以下とすることを特徴とする連続鋳造用浸漬ノズル。

【請求項2】 鉍物組成がC、ZrO₂およびキュービックZrO₂を有し、かつSi、O₂を0.4wt %以下含有する電融ZrO₂・C、O原料50～95wt %と、黒鉛5～50wt %、とを混合する工程および

この混合体にバインダーを加えて混練し、成形後焼成する工程

を有する連続鋳造用浸漬ノズルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は連続鋳造用浸漬ノズル、特に詳しくはノズル内

2

孔部および吐出口の壁面へのアルミナ付着を抑止し、内孔部の閉塞を防止した連続鋳造用浸漬ノズルおよびその製造方法に関する。

〔従来の技術〕

鋼の連続鋳造操業に不可欠な浸漬ノズルは、耐スボール性、耐摩耗性、耐食性等について高い特性が求められる。これらの要求を満たす耐火物としては、Al₂O₃-C質が広く使用され、またノズル外周のパウダーライン部には耐食性の大きなZrO₂-C質が使用されることが多い。

連続鋳造用浸漬ノズルについての問題点の一つにアルミナの付着に起因するノズル内孔部の閉塞がある。特にアルミキルド鋼、アルミシリコンキルド鋼の連続鋳造時には溶鋼中の脱酸生成物であるアルミナを始め非金属介在物が浸漬ノズルの内孔部、吐出孔の各壁面等に付着し、

次第に成長、肥厚し遂にノズル閉塞に至ることが多い。さらに、この付着物が溶鋼に捕捉されると製品の劣化が避けられない。

また、ノズル閉塞を防止するために、ノズル内孔部壁面にアルゴン等の不活性ガスを吹込み Al_2O_3 等の付着を防止する方法も採られている。しかし、この方法でも連続 casting が重なるにしたがってアルミナ始め非金属介在物が付着、成長してノズル孔を閉塞することもある。閉塞防止策としてはランニングコストも含めて不十分である。鋼種によってはガス吹込みそのものが製品にとって好ましくない場合もある。

ノズル耐火物の材質の選択によりアルミナ等の付着を防止しようとする試みも行われてきた。この目的に合う材料としては、 ZrO_2-C 、 $O-C$ 系の材料が注目されている。例えば特開昭56-37275号公報にはカルシウムジルコネート系クリンカーとカーボンとを組合せた原料による連続 casting 用浸漬ノズルが提案されている。このものはジルコニアに3~35wt%のカルシアを配合し、1600℃以上で焼成して得られるカルシウムジルコニア系クリンカー40~93wt%、黒鉛5~50wt%および金属シリコン2~13wt%の組成をもっている。この組成のノズルはパウダーライン部における耐食性の向上を意図している。特開昭62-288161号公報における提案は、カルシウムジルコネート系クリンカー20~95wt%、黒鉛5~50wt%、金属シリコン0~1wt%の原料組成となっている。このノズルのカルシウムジルコネート系クリンカーは、 C 、 O を16~35wt%、III族およびIV族元素の酸化物1種または2種以上を0.5~5wt%を含有し、鉍物組成として C 、 ZrO_2 を主成分としている。また、特開昭64-40154号公報には、モル比で C 、 O を40~55%含有するカルシウムジルコネート60~90wt%と黒鉛10~40wt%との組成からなるものでアルミナ付着防止効果があるノズルが開示されている。

本発明者らも特開昭63-333981号において、重量比で15~31%の C 、 O を添加した ZrO_2 を電融し、その生成鉍物がキュービック ZrO_2 及び C 、 ZrO_2 からなる電融原料とし、これを粒径0.2mm以下に粉碎、粒度調整したものを50~90wt%と、黒鉛10~50wt%とを混合し、この混合物に外掛けて5~15wt%のピッチと同じく2~6wt%のフェノールレジンを添加し、混練、加圧成形した後乾燥し、非酸化性雰囲気中で焼成することにより得られる連続 casting 用浸漬ノズル提案している。

〔発明が解決しようとする課題〕

ZrO_2-C 、 $O-C$ 質耐火物は、理論的には鋼中のアルミナ介在物と接触したとき、その稼働面にて反応生成した低融物を溶鋼流が洗い流すことにより適度な溶損をもたらす。結果的には常に稼働面を更新していることになってアルミナの付着または成長を防止することが予測される。しかし、実際に ZrO_2-C 、 $O-C$ 質耐火物を浸漬ノ

ズルに配設して使用してみると、鋼種や使用条件によって、前記した溶損の進行が過大であったり或いは逆に溶損が小さく長時間使用した場合にはアルミナ付着が生ずるなど、常に安定した使用状態が得られないという問題点がある。本発明は ZrO_2-C 、 $O-C$ 質耐火物において、溶鋼により常に稼働面を更新する分の溶損を生起させることにより前記問題点を解消する連続 casting 用浸漬ノズルおよびその製造方法を提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

10 本発明者らは、 ZrO_2-C 、 $O-C$ 質浸漬ノズルのアルミナ付着防止の機構について種々研究した結果、 ZrO_2-C 、 O 原料中の反応に関与する、いわゆる活性 S 、 Q_2 含有量および煉瓦組成中の活性 S 、 Q_2 を含む S 、 Q_2 量をコントロールすることにより、長時間の稼働中にも安定してアルミナの付着を生じないとの知見を得た。ここにいうところの活性 S 、 Q_2 とは、電融 ZrO_2-C 、 O 原料中の C 、 ZrO_2 との反応に関与する S 、 Q_2 で、電融 ZrO_2-C 、 O 原料中に含有される S 、 Q_2 および本発明品を製造するに当って添加される S 、 Q_2 の含量を示すもので、リン状黒鉛の層間に灰分の一部として含有される S 、 Q_2 のごとく接 C 、 ZrO_2 と接しないため反応に関与しない S 、 Q_2 は除くものとして定義される。

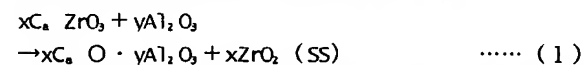
この知見にもとづき本発明は、

1 少くとも溶鋼に接する部分の耐火物を、 ZrO_2 、 C 、 O 、 C を主成分とする ZrO_2-C 、 $O-C$ 質耐火物とし、この耐火物組成中の活性 S 、 Q_2 含有量を0.3wt%以下とすることを特徴とする連続 casting 用浸漬ノズル、を要旨とする。さらに、

2 鉍物組成が C 、 ZrO_2 およびキュービック ZrO_2 を有しかつ S 、 Q_2 を0.4wt%以下含有する電融 ZrO_2-C 、 O 原料50~95wt%と、黒鉛5~50wt%とを混合する工程およびこの混合体にバインダーを加えて混練し、成形後焼成する工程を有する連続 casting 用浸漬ノズルの製造方法、を提供する。

〔作 用〕

溶鋼中の Al_2O_3 が ZrO_2-C 、 $O-C$ 質煉瓦の稼働面に接触したときは、 Al_2O_3 は ZrO_2-C 、 O 電融原料の主成分である C 、 ZrO_2 と下記反応式のように直接反応することが本発明者らの研究により確認されている。



この反応形態は、従来考えられていた C 、 ZrO_2 が分解した後 C 、 O を析出し、その C 、 O と Al_2O_3 とが反応するものとは異っている。すなわち、(1)式の反応形態は C 、 ZrO_2 は Al_2O_3 と会接することによって反応が生じている。換言すれば C 、 ZrO_2 は Al_2O_3 と会接しない限り安定であり、また鋼中の Al_2O_3 の量に応じて(1)式の反応が進行することを意味する。

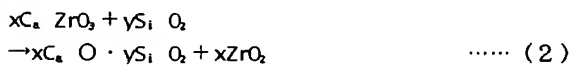
5

(1)式で生じた $x\text{C} \cdot \text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$ (カルシウムアルミネート)はノズルの稼働温度域で $\text{ZrO}_2 - \text{C} \cdot \text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系低融物として液相を生成する。第1図に示されるのは $\text{ZrO}_2 - \text{C} \cdot \text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系三成分の分布状態図であるが、この第1図上に稼働後(溶鋼浸漬後)のノズルの反応層(この部分については後述する)の分析値の存在域が示されているが、1550~1600℃といった稼働温度域ではその全量が液相とはならないが、一部が液相化することにより適度な液相量を生成することとなる。したがって適度な溶損が起り、ノズルの稼働面表面が常に更新されアルミナ付着を効果的に防止するのである。

この反応機構からいえば、稼働時に溶鋼中から侵入してくる Al_2O_3 量に応じて前記反応および溶損が進行し、持続する筈であるが、実際には長時間にわたってこの付着防止機能は維持されず、アルミナ付着を生ずる場合もみられた。本発明者らはさらに検討の結果、アルミナの付着防止の根幹である低融物の生成挙動には、この生成反応に関与する活性な $\text{Si} \cdot \text{O}_2$ の影響が大きいことを確認した。すなわち、 $\text{C} \cdot \text{ZrO}_2$ 原料をつくるためバデライト

(ZrO_2)と石灰石($\text{C} \cdot \text{CO}_2$)とを混合し電融しているが、出発原料に起因する活性 $\text{Si} \cdot \text{O}_2$ が0.5~1%程度不可避免的に残存するのが一般的であった。また $\text{C} \cdot \text{O}$ と ZrO_2 とを電融したとき全てが $\text{C} \cdot \text{ZrO}_2$ とキュービック ZrO_2 とならず、遊離の $\text{C} \cdot \text{O}$ が若干量残り、原料保管中或いは製造中に空気中の水分と水和して煉瓦組織を破壊する恐れもあった。これを回避するため、前記遊離の $\text{C} \cdot \text{O}$ をカルシウムシリケートとして固定すべく1~3%程度の $\text{Si} \cdot \text{O}_2$ を添加して電融する事例も多かった。

不可避免的にしても、操業的にしても反応に関与する活性 $\text{Si} \cdot \text{O}_2$ が $\text{ZrO}_2 - \text{C} \cdot \text{O}$ 原料中に共存され或いは $\text{ZrO}_2 - \text{C} \cdot \text{O}$ 原料に接していると、煉瓦が加熱された場合、直ちに $\text{C} \cdot \text{ZrO}_2$ と $\text{Si} \cdot \text{O}_2$ とが反応して $\text{C} \cdot \text{ZrO}_2$ を分解し、次式のようにカルシウムシリケートを生成することになる。



この反応は鋼中の Al_2O_3 が $\text{C} \cdot \text{ZrO}_2$ と会接しない原質層でも起るため $\text{C} \cdot \text{ZrO}_2$ がとられ、このあと鋼中の Al_2O_3 が会接しても Al_2O_3 と $\text{C} \cdot \text{ZrO}_2$ との間の前記(1)式の反応が充分に起らないことになり、遂にはアルミナ付着を惹起することになる。

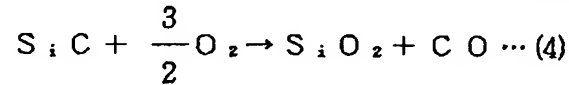
そこで本発明者らは、(1)式によるカルシウムアルミネートの生成と(2)式によるカルシウムシリケートの生成との相関関係につき実験を重ねた結果、 $\text{ZrO} \cdot \text{C} \cdot \text{O}$ 電融原料中の $\text{Si} \cdot \text{O}_2$ 含有量を0.4wt%以下とし、反応に関与する活性な $\text{Si} \cdot \text{O}_2$ の含有量を制限することにより、ノズル耐火物におけるアルミナ付着防止機能を長時間の稼働にわたって持続させることを可能とした。この場合過剰な活性 $\text{Si} \cdot \text{O}_2$ の存在は、 Al_2O_3 と反応したときに $\text{C} \cdot \text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si} \cdot \text{O}_2$ 系の極めて低い融点の反応物

6

を生成し、アルミナ付着を防止するためのノズルの溶損を著しく大とし、ノズル寿命が低下するに至ることも併せて確認された。

本発明は、 $\text{ZrO}_2 - \text{C} \cdot \text{O} - \text{C}$ 質耐火物であり、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{O}$ 、 C を主成分とするとともに反応に関与する活性 $\text{Si} \cdot \text{O}_2$ を耐火物組成全体の0.3wt%以下としている。 $\text{Si} \cdot \text{O}_2$ 源としては、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{O}$ 電融原料に含有されるものの他に炭素源として用いられるリン状黒鉛に含有されるものおよび添加される $\text{Si} \cdot \text{C}$ 化合物によるものがある。リン状黒鉛中には通常数%以下の $\text{Si} \cdot \text{O}_2$ が灰分の一部として含まれている。しかし、リン状黒鉛中の $\text{Si} \cdot \text{O}_2$ は黒鉛の層間に分布されており、直接 $\text{C} \cdot \text{ZrO}_2$ と接触しないため $\text{C} \cdot \text{ZrO}_2$ との間に反応を生ずることはないので、この形態の反応に関与しない不活性 $\text{Si} \cdot \text{O}_2$ の多い少いは耐火物稼働時の低融物生成反応に影響を及ぼすことはない。したがって、 $\text{ZrO}_2 - \text{C} \cdot \text{O} - \text{C}$ 質耐火物中の $\text{Si} \cdot \text{O}_2$ が幾らであったとしても、そのうちのリン状黒鉛に含有されるものを始め、反応不関与の不活性 $\text{Si} \cdot \text{O}_2$ を除けば、 $\text{C} \cdot \text{ZrO}_2$ と直接反応する活性 $\text{Si} \cdot \text{O}_2$ の量が煉瓦組成全体に対して0.3wt%以下となるように材料調整をすれば、溶鋼流により壁面更新のため最適溶損を生起させるという本発明の目的が達せられることになる。そのためには、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{O}$ 電融原料中の SiO_2 成分は0.4wt%以下が好ましいのである。

一方、炭素含有耐火物では金属シリコンや $\text{Si} \cdot \text{C}$ を添加する例が多く、前述した特開昭56-37275号公報に記載された技術では金属シリコンを黒鉛の酸化防止および焼結材として2~13%添加している。また、特開昭62-288161号公報に記載された技術では金属シリコンを酸化防止と強度向上のために1%添加し、さらに耐食性、耐スボール性向上のために $\text{Si} \cdot \text{C}$ の添加も可能とされている。しかし、これらの添加は本発明者らの研究によると耐火物の稼働時に次の(3)および(4)式に示す反応を生じ、最終的には $\text{Si} \cdot \text{O}_2$ となって前述したように $\text{C} \cdot \text{ZrO}_2$ を分解してしまうことになる。



したがって、本発明では原料中の活性 $\text{Si} \cdot \text{O}_2$ 量を制限するとともに、 $\text{Si} \cdot \text{O}_2$ 、金属シリコン、 $\text{Si} \cdot \text{C}$ 等の $\text{Si} \cdot \text{C}$ または $\text{Si} \cdot \text{C}$ 系化合物を一切添加しないことが要件とされる。すなわち、リン状黒鉛に含まれるものを始め、反応に関与しない不活性 $\text{Si} \cdot \text{O}_2$ を除いた活性 $\text{Si} \cdot \text{O}_2$ 量が、煉瓦組成全体に対して0.3wt%以下となっている。また、焼結材として強度向上に役立つ金属 Si を使用しないことから、バインダーとしてビッチとレジンを用いし強固なカーボンボンドをつくることにより強度向上を図っている。

〔発明の効果〕

50

本発明の、活性S、O₂の含有量を0.4wt%以下としたZrO₂・C。O電融原料を主材料とする連続鑄造用浸漬ノズルは、その稼働時に長時間にわたってアルミナ防止機能を持続し、安定した操業状態が得られる。

〔実施例〕

次に本発明の具体的な実施例について図面を参照しつつ説明する。

第一発明の連続鑄造用浸漬ノズルは、第二発明である製造方法、すなわち、C、Oを15～31wt%、S、O₂を0.4wt%以下含むC、ZrO₂とキュービックZrO₃とを主成分とする電融ZrO₂・C。O原料に黒鉛を5～50wt%混合し、この混合体にピッチ、レジン等の有機バインダーを添加し、混練、加圧成形した後乾燥し、これを非酸化性雰囲気中で焼成することにより得られる。

ここで電融原料中のC、O成分の量を15～31wt%としたのは、15wt%未満ではC、O量が少いと、溶鋼中のアルミナと反応して生成するカルシウムアルミネート量が少なくなってアルミナ付着を十分に防止できない。31wt%を超すと電融した際にC、Oが全てZrO₂と反応してC、ZrO₃とならず、遊離のC、Oが残り耐消化性が劣ることになる。

電融ZrO₂・C。O原料を精製して活性S、O₂含有量を0.4wt%以下としたのは、活性S、O₂含有量が多いと前述した悪影響が生ずるためであり、この活性S、O₂含有量は可能な限り少ない方がよいことはいうまでもない。

この電融原料と組合せる黒鉛は通常リン状黒鉛が用いられ、耐スポール性付与のため5～50wt%が添加される。黒鉛添加量が5wt%未満であると耐スポール性に難点を生じ、50wt%を超すと耐食性が劣化するので上記の範囲が好ましい。リン状黒鉛にも若干のS、O₂が灰分として含まれているからリン状黒鉛の純度は高い方が好ましい。しかしリン状黒鉛の場合には前述したように黒鉛の層間に分布し直接C、ZrO₂と接触しないので製品の特性*

第1表 原料の組成を示す表 (wt%)

		S、O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	ZrO ₂	固定C
リン状黒鉛							97.50
ZrO ₂ ・CaO電融物	A	0.99	0.09	0.03	29.21	68.88	
	B	0.31	0.02	0.02	29.90	69.47	
	C	2.55	0.19	0.03	28.54	68.14	
ピッチ(軟化点150℃)							60
フェノールレジン(液状ノボラック型)							45

註：ZrO₂・CaO電融物の、A～従来品、B～精製してS、O₂含有量を0.4wt%以下としたもの、C～消化防止のためS、O₂含有量を2wt%以上としたもの。

*に影響を及ぼすことはない。

また、耐火物組成に対し外掛けで、ピッチを5～15wt% (好ましくは8～13wt%)、フェノールレジン2～10wt% (好ましくは4～6wt%) 添加することにより高耐食性のノズル耐火物が得られる。ここで使用するピッチは石炭系又は石油系のいずれでもよく、軟化点も70～450℃の範囲にわたり多様なものが使用可能であるが、揮発分量が耐火物全体に対して5%以下となることが好ましい。その理由は揮発分が5%を超すと焼成時の揮発分解離に際し、その量が多いため成形体が膨れ、組織の脆弱化を招く懸念があることによる。フェノールレジンの添加は2～10wt%であるが、2wt%未満では焼成後の細孔径が約1μmと大きく、10wt%を超すとその揮発分が多いため、焼成時にキレツが入ったり膨れを生ずることが多い。従って、フェノールレジンの添加量としては4～6wt%とすることにより細孔径の大きさを0.5μm程度とすることができるので、この範囲が好ましい。

これらの添加に際しては、微粉状態としたピッチを混合した後フェノールレジン加えてもよいが、ZrO₂・C。Oの電融物にピッチを加え、軟化点以上の温度でピッチを溶かしながら混練し、骨材の周囲をピッチで被覆した造粒体とし、冷却後にフェノールレジンを加える工程が望ましい。この手段によると、個々の酸化物粒子の周囲がカーボンで覆われることになり熱衝撃に対する抵抗性が大きくなる。

－実施例1－

第1表に示す分析値を有する原料を用いて第2表に示す配合により連続鑄造用浸漬ノズルをそれぞれ製造した。各原料の所要量を混練した後、ラバープレスにより1200kg/cm²の圧力で成形し、約260℃で乾燥後、非酸化性雰囲気のもとで1000℃で焼成した。得られた連続鑄造用浸漬ノズルの物性値および特性値を第3表に示した。

第2表 耐火材料の配合割合(wt%)を示す表

No.		分類	従来例	実施例	比較例		
項目			1	2	3	4	5
リン状黒鉛			25	25	25	25	25
ZrO ₂ ・CaO電融物～A	0.15mm以下	30					
	0.044mm以下	45					
ZrO ₂ ・CaO電融物～B	0.15mm以下		30		30	30	
	0.044mm以下		45		45	45	
ZrO ₂ ・CaO電融物～C	0.15mm以下			30			
	0.044mm以下			45			
金属Si 0.044mm以下						(1)	
Si C 0.044mm以下							(5)
バインダー	ピッチ	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	
	フェノールレジン	(5)	(5)	(5)	(5)	(5)	
化学成分 (wt%)	Si O ₂	0.98	0.51	2.06	0.51	0.49	
	活性Si O ₂	(0.69)	(0.22)	(1.77)	(2.87)	(6.56)	
	CaO	20.31	20.76	19.82	20.58	20.31	
	ZrO ₂	47.86	48.20	47.28	47.55	47.78	
	C	30.05	30.04	30.00	29.35	24.96	

註1：活性Si O₂は、リン状黒鉛含有Si O₂を除いた直接CaZrO₃と反応する活性なSi O₂であり、()内の数値はSi O₂中の活性シリカ量を示す。

註2：No4～5の金属Si またはSi Cは反応により活性Si O₂になるものとして算出した。

第3表 ノズルの特性、特性を示す表

		分類	従来例	実施例	比較例		
項目		No.	1	2	3	4	5
カサ比重			2.97	2.99	2.96	2.98	3.01
見掛気孔率 (%)			15.5	14.9	15.3	14.6	16.0
平均細孔径 (μm)			0.28	0.35	0.30	0.21	0.33
曲げ強さ (kg/cm ²)			90	97	93	123	83
スボールテスト			○	○	○	×	○
アルミナ付着テスト	付着状態		○	○	○	○	○
	反応層の厚さ(mm)		5.3	0.23	10.0	10.0	10.0
溶鋼浸食テスト			0.70	0.65	0.88	0.85	1.05

なお、測定は次の方法による。

a. スボールテスト

ノズル形状から外径200mm、長さ250mmの円筒状テストピースを切り出し、電気炉で1400℃×1hr.加熱後水冷し、キレッツの有無を観察した。キレッツの無いものを○、有るものを×と評価した。

b. アルミナ付着テスト

20×20×150mmのテストピースを切り出し、銅5kgを溶解した高周波炉に浸漬し、次いで浸漬直後、15分後、30分後にアルミニウム各10gを投入し、初めから60分後のアルミナ付着厚さを測定した。付着のないものを○、部分的に0.5mm以下の付着があるものを△、0.5mm以下の付着があるものを×と評価した。

50 また、反応層の厚さはアルミナ付着テスト後のテストビ

ース稼働面を反射顕微鏡で観察し、電融 $ZrO_2 \cdot C$ 。O原料粒子のC。 ZrO_2 の分解しているところまでを測定した。

c. 溶鋼浸食テスト

高周波炉の溶鋼に浸漬したテストピース（ $50 \times 50 \times 50$ mm）に、振動装置で毎分1500サイクルの振動を与えつつ1600°C×1hr.保持した。溶損量（mm）を測定した。

d. その他

JISに基づく通常の耐火物試験法によった。

第2表および第3表におけるNo.1～3は、 $ZrO_2 \cdot C$ 。O電融物の反応に関与する活性なS、 O_2 含有量が異なる場合で、No.1はS、 O_2 含有量は約1wt%の従来品を使用したもの、No.2は本発明の実施例で $ZrO_2 \cdot C$ 。Oの電融物中のS、 O_2 含有量が0.4wt%以下のもの、No.3は比較例で $ZrO_2 \cdot C$ 。O電融物中のS、 O_2 含有量が約2.0wt%である。No.4および5は、No.2に金属シリコンまたはS、Cをそれぞれ添加したものである。

これらは、いずれもみかけ上の物性に大差はない。 Al_2O_3 、付着テストの浸漬後のテストピースの外観には Al_2O_3 の付着が認められないが顕微鏡観察およびX線マイクロアナライザーで検査するとC。 ZrO_2 の反応程度が異っている。すなわち、原料のC。 ZrO_2 は粉碎した角ばった粒形を示すに対して、C。 ZrO_2 がS、 O_2 または Al_2O_3 と反応すると細粒化して丸みを帯びるので、この現象により反応層厚さを測定することが可能である。低S、 O_2 のNo.2では Al_2O_3 が浸透している部分までしか反応が進んでおらず、反応層は薄く原質層にはC。 ZrO_2 がそのまま残存しているのみである。これに対し、S、 O_2 が多いNo.1およびNo.3～5ではS、 O_2 により原質層のC。 ZrO_2 が分解されて丸みを帯びて反応層は厚くなり、同時に原質層と反応層との差異が判然とし難くなるとともに溶損量も大きくなっている。なお、第3図（A）（B）（C）に示されるのは、No.1、No.2およびNo.4のアルミナ付着試験にて溶鋼に浸漬した後の、原質層の粒子構造を示す顕微

鏡写真であり、前記原質層の状態が明瞭である。

- 実施例2 -

実際のノズルの製造に際しては、実施例1のように全体を本発明に係る耐火物としてもよいが、コスト等を配慮して第2図に示されるように、例えば浸漬ノズル10の吐出孔4を含むノズル下部側および内孔部5壁面に、すなわち、少くとも溶鋼に接する部分に本発明の実施例耐火物1を用い、ノズル上部側には $Al_2O_3 - C$ 質耐火物2、パウダーライン部6には $ZrO_2 - C$ 質耐火物3にてそれぞれ構成することもできる。

第2表のNo.1の配合により得られる従来例の耐火物を第2図に示されるノズルと同形のノズルの吐出孔を含む下部側および内孔部壁面に構成した従来品ノズルでは、アルミキルド鋼またはアルミシリコンキルド鋼を対象とした連続 casting にて平均7チャージの耐用寿命で、100個中2.5個の割合で閉塞にまで至っていた。しかるに本発明の実施例であるNo.2の配合により得られる耐火物を使用すれば、同じ対象鋼種において、アルミナ付着は全く生ぜず、耐食性も良好で最低のものでも8チャージが可能であった。

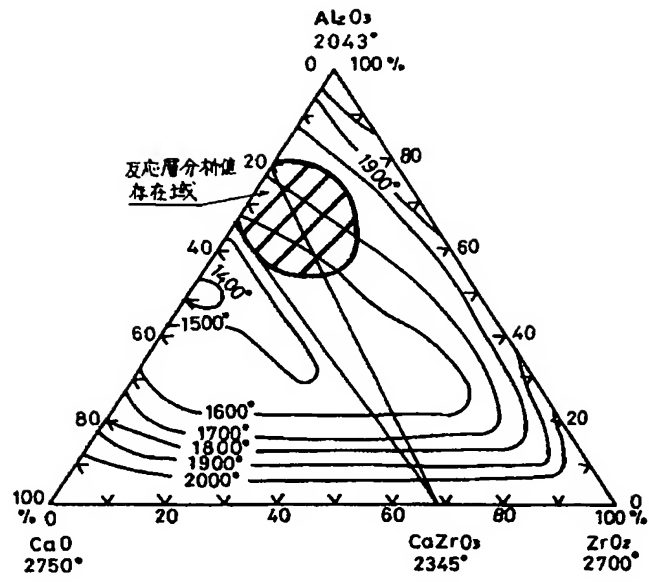
【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の耐火物における $ZrO_2 - C$ 。O- Al_2O_3 系低融物の三成分の分布状態図に表される稼働後の反応層の分析値の存在域を示す図、第2図は本発明の一実施例の浸漬ノズルの縦断説明図、第3図（A）（B）

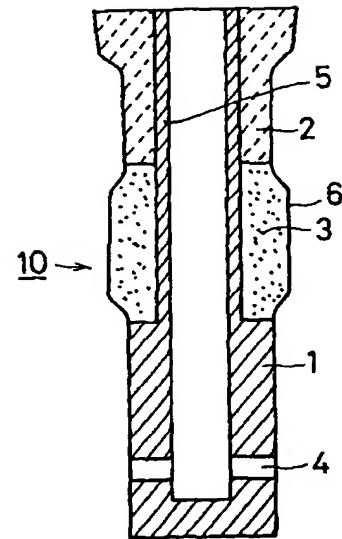
（C）は溶鋼浸漬後の浸漬ノズルの原質層の粒子構造を示す顕微鏡写真である。

- 1 ……実施例耐火物
- 2 …… $Al_2O_3 - C$ 質耐火物
- 3 …… $ZrO_2 - C$ 質耐火物
- 4 ……吐出孔
- 5 ……内孔部
- 6 ……パウダーライン部
- 10 ……浸漬ノズル

【第1図】



【第2図】

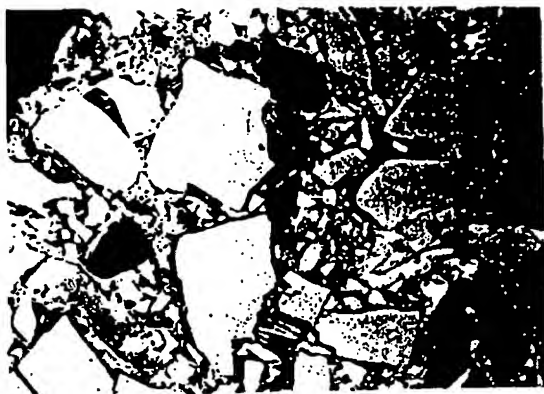


【第3図】

(A)



(B)



(C)



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F 1	技術表示箇所
C 0 4 B 35/52				

(72)発明者 横山 洋一
兵庫県高砂市荒井町新浜 1 丁目 3 番 1 号
ハリマセラミック株式会社内

(72)発明者 西川 正美
兵庫県高砂市荒井町新浜 1 丁目 3 番 1 号
ハリマセラミック株式会社内

【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条の規定による補正

【部門区分】第2部門第2区分

【発行日】平成10年（1998）11月11日

【公告番号】特公平7-34978

【公告日】平成7年（1995）4月19日

【年通号数】特許公報7-875

【出願番号】特願平2-134761

【特許番号】2133506

【国際特許分類第6版】

B22D 11/10 330 S

41/54

C04B 35/48

35/52

【F I】

C04B 35/48 A

35/52 B

【手続補正書】

1 「発明の名称」の項を「連続铸造用浸漬ノズルの製造方法」と補正する。

2 「特許請求の範囲」の項を「1 CaZrO_3 およびキュービック ZrO_2 の鉱物組成を有し、かつ CaO を15～31wt%、 SiO_2 を0.4wt%以下含有する電融 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 原料50～95wt%と、黒鉛5～50wt%との混合体をバインダーを加えて混練し、成形後に焼成して得られる $\text{ZrO}_2 - \text{CaO} - \text{C}$ 質耐火物により、少なくとも溶鋼に接する部分を構成することを特徴とする連続铸造用浸漬ノズルの製造方法。」と補正する。

3 第1欄15行～第2欄3行「本発明は……に関する。」を「本発明は、ノズル内孔部および吐出口の壁面へのアルミナ付着を抑制し、内孔部の閉塞を防止した連続铸造用浸漬ノズルの製造方法に関するものである。」と補正する。

4 第4欄10行～36行「本発明者らは……を提供する。」を「本発明者らは、 $\text{ZrO}_2 - \text{CaO} - \text{C}$ 質浸漬ノズルのアルミナ付着防止の機構について種々研究した結果、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 原料中の反応に関与する SiO_2 量をコントロールすることにより、長時間の稼働中にも安定してアルミナの付着を生じないとの知見を得た。ここで、反応に関与する SiO_2 量とは、電融 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 原料中に含有される SiO_2 および製造に当たって添加される SiO_2 の含量を示すもので、リン状黒鉛の層間に灰分の一部として含有される SiO_2 等は直接 CaZrO_3 と接しないため反応に関与しない。

この知見にもとづき本発明は、

CaZrO_3 およびキュービック ZrO_2 の鉱物組成を有し、かつ CaO を15～31wt%、 SiO_2 を0.4wt%以下含有する電融 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 原料50～95wt%と、黒鉛5～50wt%との混合体をバインダーを加えて混練し、成形後に焼成して得られる $\text{ZrO}_2 - \text{CaO} - \text{C}$ 質耐火物により、少なくとも溶鋼に接する部分を構成することを特徴とする連続铸造用浸漬ノズルの製造方法、

を提供することにある。」と補正する。

5 第4欄39行「 $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$ 」を「 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 」と補正する。

6 第6欄23行～24行「 SiO_2 ……好ましいのである。」を「 SiO_2 成分は0.4wt%以下とする。」と補正する。

7 第7欄1行～3行「本発明の……ノズルは、」を「本発明の製造方法により得られる連続铸造用浸漬ノズルによれば、」と補正する。

8 第7欄8行～14行「第一発明の……ことにより得られる。」を「本発明による連続铸造用浸漬ノズルの製造方法は、 CaZrO_3 およびキュービック ZrO_2 の鉱物組成を有し、かつ CaO を15～31wt%、 SiO_2 を0.4wt%以下含有する電融 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 原料50～95wt%と、黒鉛5～50wt%との混合体をバインダーを加えて混練し、成形後に焼成して得られる $\text{ZrO}_2 - \text{CaO} - \text{C}$ 質耐火物により、少なくとも溶鋼に接する部分を構成するものである。」と補正する。

【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条の規定による補正
 【部門区分】第2部門第2区分
 【発行日】平成10年（1998）11月11日

【公告番号】特公平7-34978
 【公告日】平成7年（1995）4月19日
 【年通号数】特許公報7-875
 【出願番号】特願平2-134761
 【特許番号】2133506
 【国際特許分類第6版】

B2D 11/10 330 S
 41/54
 C04B 35/48
 35/52

【FI】

C04B 35/48 A
 35/52 B

【手続補正書】

1 「発明の名称」の項を「連続製造用浸漬ノズルの製造方法」と補正する。
 2 「特許請求の範囲」の項を「1 CaZrO_3 およびキュービック ZrO_2 の鉍物組成を有し、かつ CaO を15～31wt%、 SiO_2 を0.4wt%以下含有する電融 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 原料50～95wt%と、黒鉛5～50wt%との混合体をバインダーを加えて混練し、成形後に焼成して得られる $\text{ZrO}_2 - \text{CaO} - \text{C}$ 質耐火物により、少なくとも溶鋼に接する部分を構成することを特徴とする連続製造用浸漬ノズルの製造方法。」と補正する。
 3 第1欄15行～第2欄3行「本発明は……に関する。」を「本発明は、ノズル内孔部および吐出口の壁面へのアルミナ付着を抑止し、内孔部の閉塞を防止した連続製造用浸漬ノズルの製造方法に関するものである。」と補正する。
 4 第4欄10行～36行「本発明者らは……を提供する。」を「本発明者らは、 $\text{ZrO}_2 - \text{CaO} - \text{C}$ 質浸漬ノズルのアルミナ付着防止の機構について種々研究した結果、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 原料中の反応に関与する SiO_2 量をコントロールすることにより、長時間の稼働中にも安定してアルミナの付着を生じないとの知見を得た。ここで、反応に関与する SiO_2 量とは、電融 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 原料中に含有される SiO_2 および製造に当たって添加される SiO_2 の含量を示すもので、リン状黒鉛の層間に灰分の一部として含有される SiO_2 等は直接 CaZrO_3 と接しないため反応に関与しない。

この知見にもとづき本発明は、
 CaZrO_3 およびキュービック ZrO_2 の鉍物組成を有し、かつ CaO を15～31wt%、 SiO_2 を0.4wt%以下含有する電融 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 原料50～95wt%と、黒鉛5～50wt%との混合体をバインダーを加えて混練し、成形後に焼成して得られる $\text{ZrO}_2 - \text{CaO} - \text{C}$ 質耐火物により、少なくとも溶鋼に接する部分を構成することを特徴とする連続製造用浸漬ノズルの製造方法、
 を提供することにある。」と補正する。
 5 第4欄39行「 $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$ 」を「 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 」と補正する。
 6 第6欄23行～24行「 SiO_2 ……好ましいのである。」を「 SiO_2 成分は0.4wt%以下とする。」と補正する。
 7 第7欄1行～3行「本発明の……ノズルは、」を「本発明の製造方法により得られる連続製造用浸漬ノズルによれば、」と補正する。
 8 第7欄8行～14行「第一発明の……ことにより得られる。」を「本発明による連続製造用浸漬ノズルの製造方法は、 CaZrO_3 およびキュービック ZrO_2 の鉍物組成を有し、かつ CaO を15～31wt%、 SiO_2 を0.4wt%以下含有する電融 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 原料50～95wt%と、黒鉛5～50wt%との混合体をバインダーを加えて混練し、成形後に焼成して得られる $\text{ZrO}_2 - \text{CaO} - \text{C}$ 質耐火物により、少なくとも溶鋼に接する部分を構成するものである。」と補正する。